

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-204809
(43)Date of publication of application : 29.11.1983

(51)Int.Cl. C01B 21/064
// B01J 3/08

(21)Application number : 57-083286 (71)Applicant : INOUE JAPAX RES INC
(22)Date of filing : 19.05.1982 (72)Inventor : INOUE KIYOSHI

(54) PREPARATION OF CUBIC BORON NITRIDE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To prepare safely, easily and continuously a cubic boron nitride (BN) in high purity, by generating an impact pressure in a mixture of a simple hexagonal BN powder or further containing a fine powder of a catalyst with a pressure transmission fluid by an intermittent electric discharge in a pressure vessel.

CONSTITUTION: Hexagonal boron nitride (BN) powder in a simple substance or further containing one or more catalyst powders selected from Si, Al, Mg, Sb, Li, Cu, Ag, Sn and Pb is mixed with a pressure transmission fluid, e.g. transformer oil, and the resultant mixture is then filled in a pressure vessel. The vessel is then closed to generate an intermittent electrical discharge in the mixture, apply an impact pressure thereto and prepare the aimed cubic BN.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—204809

⑫ Int. Cl.³
C 01 B 21/064
// B 01 J 3/08

識別記号

庁内整理番号
7508—4G
6639—4G

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月29日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 立方晶窒化ホウ素の製造方法

⑮ 特 願 昭57—83286
⑯ 出 願 昭57(1982)5月19日
⑰ 発 明 者 井上潔
東京都世田谷区上用賀3丁目16

番 8 号
⑱ 出 願 人 株式会社井上ジャパックス研究
所
横浜市緑区長津田町字道正5289
番地
⑲ 代 理 人 弁理士 最上正太郎

明 細 書

1. 発明の名称

立方晶窒化ホウ素の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) ヘキサゴナル窒化ホウ素粉末を単体で又はシリコン、アルミニウム、マグネシウム、アンチモン、リチウム、銅、銀、鉛及び鉛から成る群の中から選択された少なくとも一種類以上の融媒体粉末を添加し、之と圧力伝達媒体液との混合物を圧力容器に入れ、上記圧力容器を密閉して、加熱後、上記混合物中で間歇的放電を生じせしめることにより衝撃圧力を加えることを特徴とする立方晶窒化ホウ素の製造方法。

2) 上記圧力伝達媒体液に体積比で約32%ヘキサゴナル窒化ホウ素粉末を含ませた特許請求の範囲第1項記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

3) ヘキサゴナル窒化ホウ素粉末を圧力伝達媒体液と混合し、該混合物耐圧容器中に充満密閉し、加熱後、上記混合物中において、少なくともシリ

コン、アルミニウム、マグネシウム、アンチモン、リチウム、銅、銀、鉛及び鉛から成る群の中から選択された少なくとも一種類以上の元素を含む合金によって構成される電極を用いて放電を生じせしめることにより、上記混合物に衝撃圧力を加えることを特徴とする立方晶窒化ホウ素の製造方法。

4) 上記混合物が体積比で約32%ヘキサゴナル窒化ホウ素粉末を含む特許請求の範囲第3項記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

5) 上記電極がアンチモン約30%、銅約10%及び鉛約10%を含む特許請求の範囲第3項又は第4項記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は窒化ホウ素、特に立方晶窒化ホウ素の製造方法に関するものである。

ニューセラミックの内の一つである窒化ホウ素は別名「白い黒鉛」と呼ばれ、セラミック材料の中では機械加工が容易に行なえる唯一の材料である。

窒化ホウ素は天然には存在しない人工鉱物であ

り、摂氏2500度から摂氏3000度ぐらいまで性状が安定で、特に粉末では熱伝導は悪いが、成型体では高くなり、摂氏2500度までの間で急熱、急冷を繰り返しても割れることがなく、また、酸化物セラミックのように高温で導電性を示さず、更には成型体は金属加工と同様に旋盤等の加工ができ、仕上がり精度も高い。しかも潤滑性、耐熱性に富み、熔融金属や熔融ガラスに濡れない等の多くの特徴を有している。

従って、上記の如き特性を生かし、特殊治具、ろつば、高熱（冶金）工業関係の耐熱・耐熱部材及び原子炉関係の部品等に使用されている。

窒化ホウ素には立方晶、六方晶、ウルツ鉱及び菱面体晶の四種類があるが、特に、立方晶窒化ホウ素等はダイヤモンド類似型結晶構造を有し、ダイヤモンドに次いで硬い上、熱的・化学的性質はダイヤモンドよりも優れているという特徴を持っているため、新規な研削材等として脚光を浴びている。

従来、立方晶窒化ホウ素は六方晶窒化ホウ素な

どに銀、銅、リチウム、マグネシウムなどの触媒を作用させ高圧条件下で菱面体晶化して製造するのが一般的な方法であった。然しながら、この方法では、結晶中に不安定ホウ化物や遊離ホウ素などが不純物として混入し、強度が低下する等の問題点があった。

上記問題点を解決するために触媒を改良し、六方晶に、アルカリ土類金属ホウ素化合物の複合物（触媒）を作用させて、約5'0000気圧、約1450℃～約2000℃の高温高圧下で合成する方法が開発された。この方法によると従来よりも純度が高く粒径が約0.15μ程度の結晶をつくることも可能になったが、触媒からの不純物の混入は避けられなかった。

而して、昨今、上記触媒を使用しない方法が開発された。この方法は従来の触媒法が静的な高圧をかけるのに対して、新方法は爆発（または圧縮空気）という動的な高圧力をかけて行うものである。また、立方晶をつくるには六方晶窒化ホウ素を原料とするのが普通であったが、上記六方晶窒化ホ

(3)

ウ素を原料として衝撃圧縮すると六方晶の菱形構造であるウルツ鉱になってしまうので、触媒を使用しない衝撃圧縮法では、菱面体晶窒化ホウ素を原料として使用の方が良好であるということが発見された。

この製造方法では、菱面体晶に鉄や銅粉を熱・圧力媒体として混ぜた後、ステンレス製のカプセルに入れ、上記カプセル内に爆発による衝撃波を加えて製造するものであり、この際の圧力は瞬間的なものであるが、約100kバールから約1500kバールに達し、触媒法の約20ないし約30倍の超高压力になっている。

然しながら、上記方法では従来からの問題点、即ち、純度が高く、触媒からの不純物の混入等をなくすということは解決されたが、爆発の瞬間的な圧力を利用するため危険であり、また、一回毎に爆発の装置を行わなければならない、更に原料として菱面体晶窒化ホウ素を使用しなければならないために簡単にを行うことができないという問題点があった。

(5)

本発明は以上の懸念にたつてなされたものである。その目的とするところは、原料として六方晶窒化ホウ素を使用するもので、爆発又は圧縮空気等によらずに衝撃を発生させて、上記衝撃の圧力を利用することにより、上記立方晶窒化ホウ素を安全であると共に簡単に、且つ、連続的に、しかも大量に、更にはより純度の高い立方晶窒化ホウ素を製造すること可能な新規な立方晶窒化ホウ素の製造方法を提供しようとするものである。

而して、その要旨とするところは、ヘキサゴナル窒化ホウ素粉末を単体で、又はシリコン、アルミニウム、マグネシウム、アンチモン、リチウム、銅、銀、鉛及び鉛等から選択された少なくとも一種類又は二種類以上の触媒体粉末を添加混合し、之をトランス油等の、好ましくは誘電体乃至は絶縁性の液体から成る圧力伝達媒体中に混合して、この混合物を耐圧容器に充填して、然る後、上記混合物中で放電を生じせしめることにより衝撃圧力を、或いは更に同時に高温を加えるか、または、上記密閉したトランス油中において、少な

(6)

くともシリコン、アルミニウム、マグネシウム、アンチモン、リチウム、銅、銀、錫及び鉛から成る群の中から選択された一種又はそれ以上の元素によって構成される触媒体とヘキサゴナル窒化ホウ素とを混合分散させて成る電極を用い、該電極で圧力媒体液中放電を生じせしめることにより、上記電極、及びその放電発生部近傍並びに電極から放電により遊離する電極部材に衝撃圧力を與へ、更に同時に高温を加えることにより立方晶窒化ホウ素を製造するものである。

以下、図面により本発明の詳細を具体的に説明する。

第1図は本発明にかかる立方晶窒化ホウ素を製造するために使用する装置の一実施例を示す説明図、第2図は放電電源の一実施例を示す回路構成図、第3図及び第4図は他の実施例を示す説明図である。

まず、第1図より説明する。

第1図中、1は高耐圧、耐熱反応容器、2はその重体、2aは上記重体2に設けられている空気

(7)

C n - w からなり、その先端部向開閉が、放電による消耗等を補正として、各放電毎に略同一乃至は所定の開閉乃至は開閉状態を調整設定できるように、電極4及び5を耐圧、且つ水密状態で、対向方向、電極軸方向に前後進送り設定自在に構成され、例えば両者を送り出して一旦接触短絡させた後、それを検知して所定距離後退させることにより電極間放電間隔を設定するようにする。

上記反応槽1内には水、又はトランス油等の圧力伝達媒体液10が満たされていて、その中にはヘキサゴナル窒化ホウ素粉末10b及びシリコン、アルミニウム、アンチモン、リチウム、銅、銀、錫及び鉛から選択された少なくとも一種類又は二種類以上の触媒体の微粉10aが所定の割合で充分混合されている。

第2図は前記放電電源11の一実施例を示す回路構成図であり、11Aは所定の高電圧を有する直流充電電源、11bは所定の静電容量及び作動電圧を有するコンデンサバンクで開閉制御される充電スイッチ11c及び充電回路インピーダンス

(9)

特開昭58-204809(3)

値8、3はその後、4及び5は対向放電電極、6及び7は絶縁ブッシュ、8及び9は電極4、5を絶縁ブッシュ6及び7に取り付けるための取り付けナット、10は水、又はトランス油等の誘電体性乃至絶縁性の圧力伝達媒体液、10aはシリコン、アルミニウム、マグネシウム、アンチモン、リチウム、銅、銀、錫及び鉛等から選択された少なくとも一種類又は二種類以上の触媒体微粉末、10bはヘキサゴナル窒化ホウ素の粉末で、粉末10a及び10bは共に媒体液10中に充分良く混合してある。11は電極4及び5間に所定の放電電圧を供給する快速の放電電源、12は抵抗、13は上記電極4、5間の電圧を検知する検出回路である。

而して、反応容器1は鉄等の硬質金属又はこれに類する部材で製作されていて、その内部には一対の電極4及び5が電極取り付けナット8及び9によって絶縁ブッシュ6及び7に取り付けられている。そして図示してないが、電極4及び5は、好ましくは耐消耗性の電極材、例えばA g - w、

(8)

11dを介して充電され、安全スイッチ又は安全スイッチ兼放電起動スイッチ11eを介して充電電流を電極4及び5間の電極間隔に放電エネルギーとして放出し、放電部近傍を高温にすると共にその付近又は容器1内混合物全体を衝撃的高圧力状態とする。

而して、上記装置によって立方晶窒化ホウ素を製造する時には、反応槽1内に上記ヘキサゴナル窒化ホウ素粉末10bに、シリコン、アルミニウム、マグネシウム、アンチモン、リチウム、銅、銀、錫及び鉛等のうちから選択された少なくとも一種類又は二種類以上の触媒体微粉末10aを約10% (重量百分比) 前後程度添加混合したものを圧力媒体液10に約20%乃至80% (体積比) 混合し、該混合物を反応容器に充填し、然る後、重体2をネジ込んで栓をするのであるが、この時、重体2に設けられている空気抜き2aの栓3は外しておき、前記混合物中10に含まれている空気を上記空気抜き2aから外部へ逃してやり、次いで内部の混合物が、好ましくは数100kg/cm²以

(10)

特開昭58-204809(4)

上の高圧状態となるように加圧密閉するのである。

上記電極4及び5の間隙には電極11から供給された電圧により、両電極4及び5間に介在混合物を介して放電が発生し、上記放電によって反応容器1内の加圧密閉された前記混合物中のヘキサゴナル窒化ホウ素の一部が強い放電衝撃圧力と放電コラムの熱を受け、この放電衝撃圧力と熱との作用によって立方晶窒化ホウ素が形成されるのである。

例えば、トランス油10中に平均約 $3\mu\text{m}\phi$ のヘキサゴナル窒化ホウ素を体積比で約2.3%混入し、更に、適宜に上記シリコン等の触媒体のうちから選択された少なくとも一種類以上の触媒体的約 $1\mu\text{m}\phi$ のものを約3%を混入させて、 $0.5\mu\text{F}$ のコンデンサを放電電圧を約1300V、パルス幅を0.2 msec及びその周波数が約4 Hzで放電を生じせしめた時、立方晶窒化ホウ素（格子常数が3.615 Å）を重量百分率で2.4%、ウルツ型窒化ホウ素（格子常数が2.55）を重量百分率で1.2%、ヘキサゴナル窒化ホウ素（格子常数が2.504）を6

4%それぞれ得ることができた。立方晶窒化ホウ素は約 $0.01\sim 1\mu\text{m}\phi$ であった。

次に、第3図について説明する。

第3図中、第1図及び第2図に付した番号と同一の番号を付したものは同一の構成要素を示しており、4aはシリコン、アルミニウム、マグネシウム、アンチモン、リチウム、銅、銀、鉛及び鉛等のうちから選択された少なくとも一種類以上の触媒体を含む融合金、又はその他の合金によって構成されている電極である。

而して、ヘキサゴナル窒化ホウ素粉末10b及び適宜に他の触媒が混入された圧力伝達媒体10を反応容器1内に入れ、第1図の装置の場合と同様に、上記混合物内に含まれている空気を抜きつつ蓋体2を締め付けた後、電極4a及び5間に所定の極性、例えば電極4aを正極とする放電電圧をコンデンサ11から供給する。

上記電極4a及び5は電極11から供給された電圧により、両電極4a及び5間に放電が発生し、上記放電によって反応槽1内に密閉された混合物は

(11)

強い放電衝撃圧力と放電間隙近傍に於ては放電コラムの高温及び電極4aの消耗に伴う触媒体の微小粉末、又は微小溶融粉末としての供給を受け、この放電衝撃圧力、熱及び介在触媒の作用によって立方晶窒化ホウ素が生成される。

特に、上記電極4aをアンチモン30%、銅を60%及び鉛10%の合金で製作し、トランス油中に体積比で3.2%、約 $3\mu\text{m}\phi$ のヘキサゴナル窒化ホウ素を混入させ、一方、コンデンサ容量約 $0.5\mu\text{F}$ 、放電電圧を約1300V、パルス幅を0.2 msec及びその放電繰り返し周波数が約4 Hzで放電を生じせしめた時、立方晶窒化ホウ素（格子常数が3.615 Å）を重量百分率で4.6%、ウルツ型窒化ホウ素（格子常数が2.55）を重量百分率で1.8%、ヘキサゴナル窒化ホウ素（格子常数が2.504）を3.6%それぞれ得ることができた。立方晶窒化ホウ素は約 $0.01\sim 1\mu\text{m}\phi$ であった。

次に、第4図について説明する。

第4図中、第1図、第2図及び第3図と同一の番号を付したものは同一の構成要素を示しており、

(12)

1aは反応槽1に設けられている空気抜き、14は蓋体、2に連結された油圧シリンダ、14aはピストン、14bはピストンロッド、15は4ポート2位置切り換え弁、15aはソレノイドコイル、15bはスプリング、16は油ポンプ、17は油タンク、18はコンデンサ、19は直流電圧、22はダイオード、21は主電源スイッチ、22は図示されていないシーテンス制御等の制御装置により制御されるリレー接点である。

而して、油圧シリンダ14は油ポンプ16からの油が4ポート2位置切り換え弁15を介して供給され、油圧シリンダ14内のピストン14aは4ポート2位置切り換え弁15の切り換えに伴って往復動する。従って、ピストン14aに接続されているピストンロッド14bもピストン14aの往復動に伴って同様に連動する。

反応容器1内には、ヘキサゴナル窒化ホウ素粉末10bとシリコン、アルミニウム、マグネシウム、アンチモン、リチウム、銅、銀、鉛及び鉛等の内から選択された少なくとも一種類以上の触媒

(14)

(13)

特開昭58-204809(5)

体粉末10aが混入された圧力伝達媒体10を入
れ、燃る後、油圧シリンダ14を動作させて重体
2により重をするのであるが、この時、混合物中
に含まれている空気を空気抜き1aから抜くのは
第1図及び第2図に示した装置と同様であるが、
油圧シリンダ14aによりピストン14bを駆動
して容器1内混合物を数100k/cm²以上の所定
の高圧圧縮状態とする。燃る後、電極4及び5
間に所定の極性の電圧を供給することによって、
両電極4及び5間に放電を生じせしめるのである。

一對の電極4及び5は高電圧に充電可能なコン
デンサ18に接続されていて、作業中に主電源ス
イッチ21閉じられ、コンデンサ18が高電圧に
充電され、図示されていない制御装置からの指令
信号により、リレー接点22が開閉される。

リレー接点22が開じられると、一對の電極4
及び5間に大放電が発生し、反応槽1内の混合物
油は超高压になると共に、放電間隙部分近傍は超
高温となり、この超高压衝撃圧力と熱の作用によ
って立方晶窒化ホウ素が形成される。

本発明は図上の如く構成されるので、本発明の

装置による時には、ヘキサゴナル窒化ホウ素を利
用し、燃焼や圧縮空気等によることなく、放電を
利用することによって高圧力と高温とを生じさせて
立方晶窒化ホウ素を製造することができるので、
安全、且つ連続的に、しかも大量に製造すること
ができると共に、より純度の高い立方晶窒化ホウ
素を得ることがのである。

なお、本発明は図上の実施例に限定されるもの
ではない。即ち、例えば、本実施例装置において
は、反応槽を鉄等の硬質合金又はこれに類する部
材で製作したが、放電による衝撃圧力に耐え得る
ものであるならば他の部材であってもよく、また、
電極の形状、その取り付け位置、更には空気抜き
の方法、放電電圧の供給の仕方等は本発明の目的
の範囲内で自由に設計変更できるものである。例え
ば、放電圧力発生装置を、特公昭46-16637号
公報記載の如く構成し、該公報記載の容器内にヘ
キサゴナル窒化ホウ素、或いはさらに触媒体を混
合した圧力伝達媒体を充填好ましくは加圧密閉し、

(16)

(15)

金属薄片Mとして前述触媒体を含む電極4a材
を用いて放電放電を一對の電極間に於て行うよう
にすれば、放電衝撃圧力が効率高く発生させられ
るだけでなく、高温の発生作用する領域にも広ま
り、混入ヘキサゴナル窒化ホウ素中の1放電当り
の高温、高压に晒される量も増し、且つ、触媒体
の介在作用状態も良好となって立方晶窒化ホウ素
の製造効率を高めることができる。また例えば、
特公昭41-17045号公報、同46-10043号公
報に記載の放電によるダイヤモンド等特殊炭素製
造のための高温高压発生装置も利用可能なもので
ある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明にかかる立方晶窒化ホウ素を製
造するために使用する装置の一実施例を示す説明
図、第2図は放電電極の一実施例を示す図解構成
図、第3図及び第4図は他の実施例を示す説明図
である。

- 1 反応容器
- 1a 空気抜き

- 2 重体
- 2a 柱
- 3 空気抜き
- 4、5 電極
- 6、7 絶縁ブッシュ
- 8、9 取り付けナット
- 10 圧力伝達媒体
- 11 電源回路
- 12 抵抗
- 13 検出回路
- 14 油圧シリンダ
- 14a ピストン
- 14b ピストンロッド
- 15 4ポート2位置切り換え弁
- 15a ソレノイドコイル
- 15b スプリング
- 16 油ポンプ
- 17 油タンク
- 18 コンデンサ
- 19 直流電源

(18)

(17)

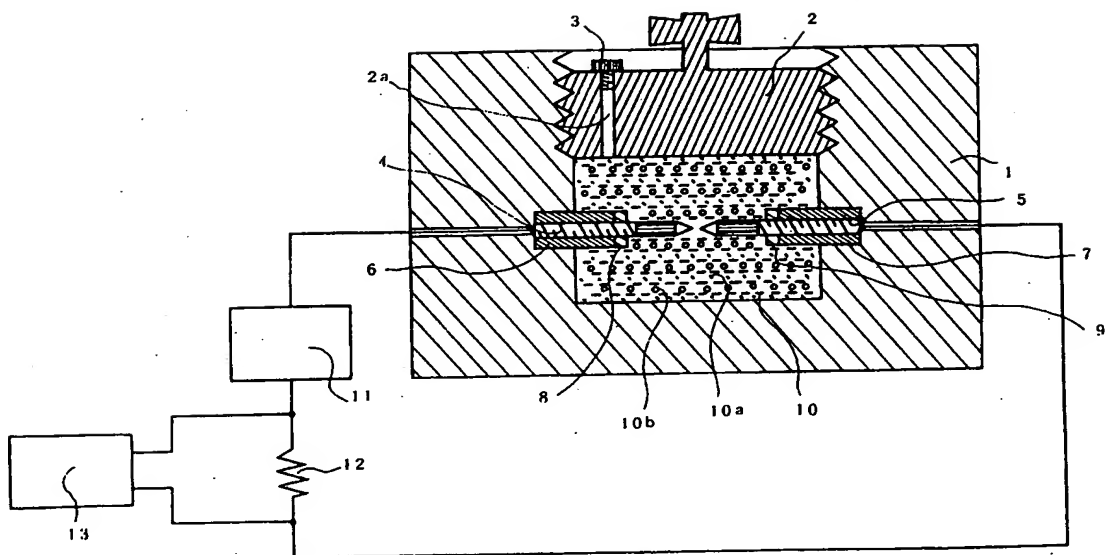
特開昭58-204809 (6)

20 ダイオード
 21 21 主電源スイッチ

特許出願人 株式会社井上ジャパックス研究所
 代理人 (7524) 最上正太郎

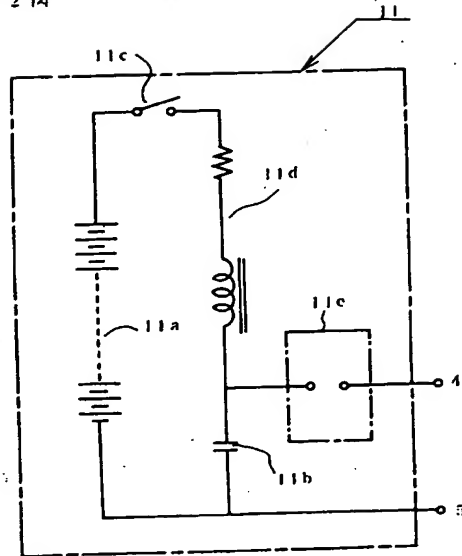
(19)

第1図

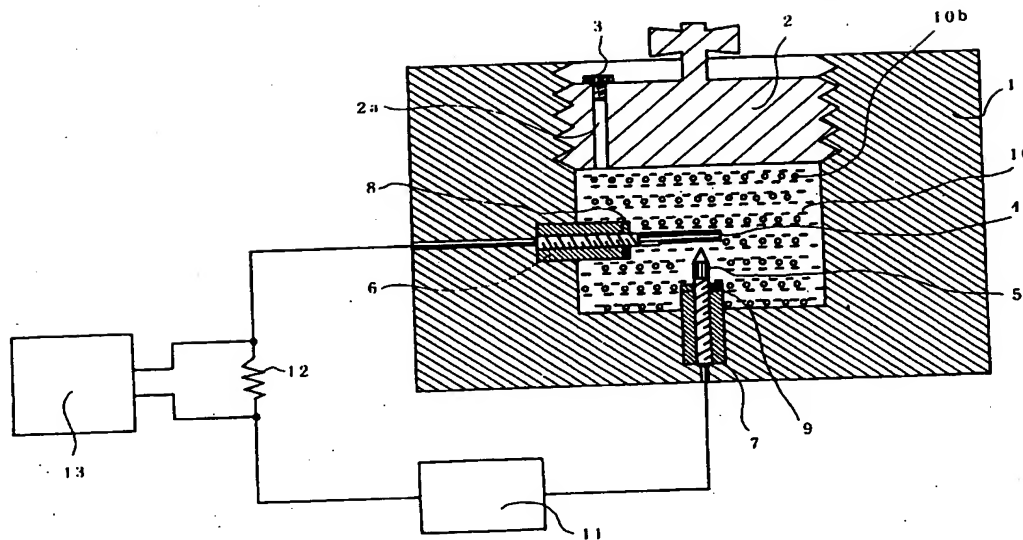


特開昭58-204809 (7)

第2図



第3図



特開昭58-204809 (8)

第4図

